



Espacenet

Bibliographic data: CN 1259110 (A)

High solubility size composition for fibers

Publication date: 2000-07-05
Inventor(s): PIRET W H [BE] ±
Applicant(s): OWENS CORNING S A NV [BE] ±
Classification:
 - **international:** C03C25/26; C03C25/32; C08J5/08; (IPC1-7): C03C25/24; C03C25/48; C08J5/08
 - **European:** C03C25/26; C03C25/32H; C08J5/08
Application number: CN19988005816 19980604
Priority number (s): US19970869024 19970604; US19980021163 19980210
Also published as:
 • WO 9855415 (A1)
 • NO 995910 (A)
 • ES 2168777 (T3)
 • EP 0991603 (A1)
 • EP 0991603 (B1)
 • more

Abstract not available for CN 1259110 (A)

Abstract of corresponding document: WO 9855415 (A1)

A high solubility size composition is provided which may be applied to glass fibers useful for reinforcing polymeric materials. The size composition includes: a first film former comprising a polyether-based or polyester-based thermoplastic polyurethane derived from a saturated, non-cross-linkable polyether or polyester; a second film former comprising at least one ingredient selected from i) a vinyl acetate glycidyl methacrylate copolymer and ii) a mixture of a vinyl acetate glycidyl methacrylate copolymer and a vinyl acetate homopolymer; a silane coupling agent; and water. Using glass fibers coated with the high solubility size composition allows the advantageous production of low-pigmented or non-pigmented molded parts having enhanced surface appearance and color uniformity.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 92p

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03C 25/24

C03C 25/48 C08J 5/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805816.2

[43]公开日 2000 年 7 月 5 日

[11]公开号 CN 1259110A

[22]申请日 1998.6.4 [21]申请号 98805816.2

[30]优先权

[32]1997.6.4 [33]US[31]08/869,024

[32]1998.2.10 [33]US[31]09/021,163

[86]国际申请 PCT/EP98/03498 1998.6.4

[87]国际公布 WO98/55415 英 1998.12.10

[85]进入国家阶段日期 1999.12.3

[71]申请人 N·V·欧文斯科尔宁格公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 W·H·派莱特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于纤维的高溶解性施胶组合物

[57]摘要

提供了一种高溶解性施胶组合物,可施于用于增强聚合材料的玻璃纤维上。该施胶组合物包括:包含衍生自饱和的不可交联聚酯或聚酯的聚酯基或聚酯基热塑性聚氨酯的第一成膜剂;包含至少一种选自(i)乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和(ii)乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙酸乙烯酯均聚物的混合物的组分的第二成膜剂;硅烷偶联剂和水。使用涂有该高溶解性施胶组合物的玻璃纤维可以有利地生产具有改善的表面外观和色彩均匀性的低着色或未着色模塑件。

ISSN 1008-4274

说明书

用于纤维的高溶解性施胶组合物

发明领域

本发明涉及用于纤维上，特别是用于在片状模塑料和预制整体模塑料应用中用作增强材料的玻璃纤维上的高溶解性施胶组合物(size composition)。该施胶组合物的使用为所得模塑件提供光滑、均匀外观。

发明背景

使用玻璃纤维作为聚合材料如通过片状模塑料(SMC)和预制整体模塑料(BMC)方法形成的复合材料的增强材料在本领域是众所周知的。该类复合材料使用为所得复合材料提供尺寸稳定性和优异机械性能的玻璃纤维增强材料形成。例如，玻璃纤维提供尺寸稳定性，因为它们不会随大气条件的变化而收缩或拉伸。此外，玻璃纤维具有高拉伸强度、耐热性、抗湿性及高导热性。

玻璃纤维通常通过将陶瓷以熔融形式提供给口模套，从该口模套拉伸纤维，然后将纤维收集成丝束或单纱而制造。典型的是将施胶组合物或化学处理在从口模套拉伸之后施于纤维上，这保护该纤维使之在随后的加工过程中不断裂且改进纤维与待增强基体树脂的相容性。典型的是将施过胶的单纱缠绕于套筒上，包装，干燥，然后缠绕在一起形成连续的粗纱。在缠绕步骤中将抗静电罩面漆施于粗纱上。然后切断该粗纱并与基体树脂在片状模塑料或预制整体模塑料中接触，形成模塑复合材料。

典型的施胶组合物可以包括偶联剂、成膜剂、润滑剂、乳化剂或溶于或分散于(以乳液或分散液形式)水中的抗静电剂。然而，某些常用于乳化或分散用于SMC施胶组合物中的成膜剂的有机溶剂如苯乙烯和二甲苯是可燃的且产生火灾和健康危害。氯化锂也常用于施胶组合物中作为抗静电剂，但趋于不利地影响净毛重量，因此对应用不理想。

因此，理想的是使用不利用不理想的有机溶剂或金属卤化物盐的施胶组合物。

使用为所得模塑件提供光滑表面的施胶组合物也是理想的。例如，Das 等在美国专利 4, 338, 233 中描述了用于为模塑料提供光滑表面的玻璃纤维用含水施胶组合物。然而，这类施胶组合物具有低溶解性，因为它们包含一种或多种可交联的成膜聚合物，这些聚合物在交联时变为不溶性。这类低溶解性施胶组合物适用于其中所得复合部件被涂漆的汽车或 A 级应用中。然而，低溶解性施胶组合物不适用于其中在随后不涂漆的未着色或轻微着色的片状模塑部件中使用纤维的应用，因为纤维单纱在模塑料中保持为一整体，即纤维不会充分脱丝 (defilamentize)。因此，在所得模塑件中可见到纤维网络。

在低着色或未着色结构部件的生产中，施胶组合物应高度可溶，以使单根纤维由基体树脂充分分散或润湿。这促使纤维单纱更好地脱丝，或单纱破裂，从而降低纤维凸起并因而改善所得复合材料表面的均匀性或光滑外观。这还促进单根纤维与基体树脂之间的界面增加并导致结构应用中所需的更好机械性能。

因此，本领域仍然需要一种显示高溶解性且易于制造和施于纤维上的改进的施胶组合物。本领域还需要一种能改进由片状模塑和预制整体模塑方法形成的未着色或低着色部件的表面外观且不包括环境上不利的溶剂或金属卤化物盐的施胶组合物。

发明概述

这些需要由本发明得到满足，其中提供了一种用于用来增强聚合材料的玻璃纤维或非玻璃纤维的改进的施胶组合物。该施胶组合物高度可溶，但溶解缓慢，这有助于纤维在加工过程中脱丝。这进而又降低了纤维在所得模塑件中的可见性，提供更均匀的颜色和表面外观。该高溶解性施胶剂还可以改进片状模塑糊在注塑应用中向整体模具 (bulk mould) 中的流动，这将在下文更详细解释。

此外，该施胶组合物基本不含环境上不利的有机溶剂和金属卤化物盐。

根据本发明的一个方面，提供了一种用于处理用来增强聚合材料的玻璃纤维的高溶解性施胶组合物。该施胶组合物包含：a) 包含由不交联的饱和聚醚或聚酯形成的聚醚基或聚酯基热塑性聚氨酯的第一成膜剂；b) 包含(i) 乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物或(ii) 乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙酸乙烯酯均聚物的混合物的第二成膜剂；c) 硅烷偶联剂和 d) 水。优选该施胶组合物在苯乙烯、甲苯或丙酮中的溶解度为至少 70%，更具体为约 70-90%。

在施胶组合物中的成膜聚氨酯优选为阴离子或非离子分散液形式。聚氨酯维持该施胶组合物的高溶解性，因为其为由不交联的饱和聚醚或聚酯形成的线型聚合物。此外，聚氨酯具有弹性性能，因而赋予纤维以柔软性，使它们不太脆且改进纤维与机械在加工过程中的接触。

施胶组合物中的第二成膜剂可以是乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。该共聚物优选具有的重均分子量(Mw)为约 50,000-约 150,000，例如约 90,000 或 100,000。或者，第二成膜剂可以包含乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙酸乙烯酯均聚物的混合物。优选均聚物可以替代组合物中约 0-80wt% 的共聚物固含量。聚氨酯和共聚物或聚氨酯和共聚物/均聚物混合物均用来保护玻璃纤维在加工过程中不受损害且赋予纤维与基体树脂的相容性。

硅烷偶联剂优选选自氨基硅烷，氨基硅烷与马来酐的反应产物，乙烯基硅烷，脲基硅烷及其共混物。该施胶组合物还可任选地包括 pH 调节剂，如乙酸，以调节组合物的 pH 水平。优选该施胶组合物的 pH 为约 4-6。

该施胶组合物中各组分的量按固体的重量百分比计可为 5-60% 的第一成膜剂，40-95% 的第二成膜剂和 1-10% 的偶联剂。在一个优选的实施方案中，第一成膜剂(聚醚基或聚酯基热塑性聚氨酯)在施胶组合物中的存在量以固体重量百分比计为约 10-40%，第二成膜剂的存在量以固体重量百分比计为约 60-85%，而硅烷偶联剂的存在量以固体重量百分比计为约 1-15%。更优选以总固体为基准计，该施胶组合物包含

约 25-35%第一成膜剂，约 55-65%第二成膜剂和约 5-10%硅烷偶联剂。

优选该组合物是含水的，即用于固体的溶剂或载体是水。该施胶组合物也可任选地包括足量的 pH 调节剂，如乙酸，从而使组合物的 pH 为约 4-6。

本发明还包括一种在许多用来增强聚合材料的玻璃纤维上涂敷施胶组合物的方法。该方法包括施加上述施胶组合物于许多玻璃纤维上以形成涂敷纤维和干燥纤维上的施胶组合物这两个步骤。

施胶剂优选在纤维上干燥以使其在纤维上的存在量为约 0.6-2.0wt%。这种干燥的已施胶玻璃纤维单纱可有利地在聚合材料如片状模塑料和预制整体模塑料中用作增强材料。

所得的模塑复合部件在复合材料表面下不显示纤维图案或网络。这在 SMC 模塑应用（其中部件不涂漆且均匀的表面外观是重要的）中是特别有利的。

此外，本发明的施胶组合物在聚酯和乙烯基酯树脂中具有极好的润湿特性，这允许配混工增加填料加入量。该施胶组合物也有利地具有优异的机械性能，增强的模具流动性，降低的绒毛和静电性以及优异的运行性能和切断性。

因此，本发明的目的是提供一种用于在增强应用中使用的纤维的高溶解性施胶组合物，该组合物可以容易地制造和施于纤维，产生具有改进的表面外观的复合材料且不利用有机溶剂或金属卤化物盐。

附图的简要描述

该专利的文本含有至少一个彩色附图。经请求和缴纳必要的费用后，带有彩色附图的该专利复印件将由美国专利商标局提供。

该图是以彩色形式说明施胶剂溶解性和用本发明的已施胶纤维增强的模塑件的表面外观之间关系的图。

本发明的详细描述和优选实施方案

与现有的低溶解性和高溶解性施胶组合物相比，本发明的高溶解性施胶组合物提供了许多优点。本发明的施胶组合物高度可溶，但溶解缓慢，这允许纤维单纱被基体树脂良好地湿透，这将在下文更详细

解释。该高溶解性施胶组合物还提高纤维与待增强基体树脂的相容性。

用本发明的施胶纤维增强的复合制品具有改进的均匀、光滑表面，这对低着色片状模塑料如白色料或未着色(透明)料特别有利。高溶解性施胶剂的使用消除或降低了将昂贵颜料加入制品中以隐藏纤维网络和制品的不均匀色彩的需要。而且，用施有本发明的聚醚基聚氨酯制剂的纤维增强的复合制品也显示出改进的脱模特性。

此外，该施胶组合物在环境上是安全的，因为它基本不含有害的有机溶剂和氯化锂或其他金属卤化物盐。

还发现该施胶剂可改进配混糊在注塑应用中的流动性。这是由于该施胶剂的溶解速度低。因该施胶剂溶解缓慢，故纤维能在一起呆更长时间，即它们与其他高溶解性施胶剂相比不易发生早期脱丝。这改进了 SMC 和 BMC 树脂或糊的流动性。因此，含有用本发明施胶剂涂敷的纤维的配料的模塑要求较低压力来填充模具。此外，通过改进糊料的流动性，本发明的施胶剂允许使用相同压力模塑壁更薄和模具形状更复杂的模塑件。

该施胶剂优选在苯乙烯、甲苯或丙酮中具有 70-90% 的溶解度，由索格利特丙酮溶解性试验测定，所述试验由 Dana 等描述于“片状模塑料玻璃纤维”，PPG Industries, p.130 中，该公开内容引入本文供参考。

如前所述，高度溶解性施胶剂溶解非常缓慢，这有利于玻璃纤维束或单纱的良好润湿和湿透。润湿是指单纱束被聚合物基体树脂涂敷或包封的程度。湿透是指聚合物基体树脂因压缩而可流过已施胶玻璃纤维束或单纱的速率，所述压缩发生在模塑料的配混过程中。

典型的是，现有的高溶解性施胶组合物具有低湿透性，因为其溶解非常快且纤维束分离并变得太细而使树脂不能流过。然而，本发明的施胶剂溶解缓慢，因而纤维束长时间保持一起，使树脂流过单根纤维束之间的空隙。然而，由于施胶剂的化学相容性，也发生单纱的快速润湿，这是理想的。

本发明的施胶组合物包含聚酯基热塑性聚氨酯，其优选以阴离子分散液形式存在，或聚醚基聚氨酯，其优选以非离子分散液形式存在。优选聚氨酯由聚醚或聚酯二醇与二异氰酸酯的反应产物形成。优选的二异氰酸酯是脂族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯，4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，或其混合物。其他合适的二异氰酸酯包括例如 2, 6-甲苯二异氰酸酯，4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，1, 5-萘二异氰酸酯，1, 6-六亚甲基二异氰酸酯，4, 6'-二甲苯二异氰酸酯，对亚苯基二异氰酸酯，环己基二异氰酸酯，3, 3'-联甲苯胺(tolidene)-4, 4'-二异氰酸酯和 3, 3'-二甲基二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯。

更具体地，优选的聚酯基聚氨酯为包括离子性侧基如磺酸盐或羧酸盐基团的聚氨酯离聚物。该离子性基团允许聚酯基聚氨酯在水中形成稳定的分散液。

优选用于本发明的特定聚酯基聚氨酯为 Impranil DLS™，一种购自 Bayer AG 的脂族聚酯基聚氨酯，含有约 50wt% 固体。其他合适的聚酯基聚氨酯包括 Neoxil®9851，一种购自 DSM Savid 的非离子水乳液形式的脂族-环脂族聚氨酯树脂，均购自 Bayer 的 Baybond® PU 402 和 Baybond® PU401 (阴离子聚酯聚氨酯聚合物分散液) 以及 Baybond MWH 0949 (由 IPDI 和 HDI 制备的聚酯聚氨酯阴离子分散液，带阴离子羧酸盐基团(钠盐)，40% 固体，pH 8.7，根据 DIN 53211 的粘度为 13S) 和 Baybond MWH 0948 (由 IPDI 和 HDI 制备的聚酯聚氨酯阴离子分散液，带阴离子磺酸盐基团(钠盐)，39% 固体，pH 7.7，根据 DIN 53211 的粘度为 12S)，后二者不含有机溶剂或能交联的封闭的异氰酸酯基团且也购自 Bayer。

优选的聚醚基聚氨酯是 RET 11266，为一种购自 Bayer 的非离子聚醚聚氨酯分散液，含有约 35wt% 的固体。

作为第二成膜剂，本发明的施胶组合物可以包括乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的无规共聚物。优选该共聚物含有约 1-5 份甲基丙烯酸缩水甘油酯对 100 份乙酸乙烯酯 (除非另有所指，这里所有份数均按重量计)。更优选该共聚物含 2 份甲基丙烯酸缩水甘油酯对 100

份乙酸乙烯酯。当甲基丙烯酸缩水甘油酯含量低时，与玻璃纤维的结合受抑制。相反，当甲基丙烯酸缩水甘油酯含量高时，许多反应可能在链中发生，导致溶解性降低或导致不溶性。另一方面，该优选的比率增加分子量并提供与玻璃纤维的足够结合，同时维持高溶解性。

适于第二成膜剂的共聚物包括 Fulatex PD-0166 和 Fulatex PN-6019，这二者均购自 Fuller. Fulatex PN-6019 为在阴离子/非离子表面活性剂体系中的改性乙酸乙烯酯共聚物，具有下列典型性能：53.5-55.5wt%的固含量；100-600cps (0.1-0.6Pa·s)的粘度；3.5-4.5的 pH；以及 0.5%或 0.5%以下的残余单体含量。尤其优选的共聚物是 Vinamul™88127，购自 Vinamul U.K.或购自 National Starch，产品编码为 N. S. 25-1971. 该共聚物通常含有 53.5-55.5wt%固体，pH 为 4-5，粘度为 100-400 mPa·s. Vinamul 88127 和 Fulatex PN-6019 的分析给出下列结果：

性能	<u>Vinamul 88127</u>	<u>Fulatex PN-6019</u>
pH	4.5	4.3
粘度	306	286
固含量, wt%	54.1	54.5
粒径, nm (BI-90)	223	234
IV	0.331	0.326
在丙酮中的不溶物, %	0	0
GPC 数据:		
M _w	90,725	97,800
M _n	34,458	29,300
多分散性	2.63	3.33
在 THF 中的可溶物, %	94.7	99.0
T _g (°C)	25	24

或者，第二成膜剂可以是乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙酸乙烯酯均聚物的混合物。均聚物可以或不增塑。合适的均聚物包括 Vinamul 88154 (Vinamul U.K.)或 Fulatex PD 366

(Fuller)。均聚物可以在施胶组合物中替代约 0-80wt% 的共聚物固含量。

聚氨酯和共聚物或聚氨酯和均聚物/共聚物混合物维持该施胶剂的高溶解性，同时调节其溶解速度。施胶剂的溶解性和溶解速率受共聚物的分子量，均聚物的分子量以及均聚物与共聚物的重量比直接影响。例如，高分子量共聚物将降低施胶剂的溶解速率。当均聚物的分子量增加时，溶解速度也降低。

乙酸乙烯酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物具有高溶解速度。然而，当该共聚物与较低溶解速度的聚氨酯混合或与较高分子量均聚物混合时，溶解速度降低，但不影响施胶剂的最终溶解性。这相对于包括可交联成膜剂的现有施胶组合物提供了改进。在交联反应降低溶解速度的同时，溶解性也降低，这是不希望的。

该施胶组合物还优选包括硅烷偶联剂。硅烷偶联剂用于增强成膜共聚物与玻璃纤维的粘合且降低加工过程中的绒毛量或断裂纤丝量。据信粘合的这种增加因偶联剂与共聚物中的环氧基之间的反应而发生。合适的偶联剂包括但不限于氨基硅烷，氨基硅烷与马来酐的反应产物，乙烯基硅烷，脲基硅烷及其共混物。优选的偶联剂是 A1100，购自 OSI Specialties，水解后含有 52wt% 活性硅烷固体。水解的 A1100 水溶液也适于使用，它以牌号 VS142 (40% 溶液) 购自 OSI Specialties 或以牌号 A1151 (40% 溶液) 购自 Hüls。

该施胶组合物还包含一定量的水，该量足以溶解或分散用于涂敷的活性固体。优选组合物中第一成膜剂、第二成膜剂和偶联剂的总固体的重量百分比为约 4-16wt%。

该施胶组合物还可任意包括 pH 调节剂，如有机酸，其量足以使该施胶组合物的 pH 为约 4-6。优选的有机酸是乙酸。

该施胶组合物还可任意包括加工助剂，如润滑剂，以利于制造。例如可以使用少量，优选不多于该施胶组合物的约 0.14wt% 的常规水基润滑剂。可任意加入本发明施胶组合物中的示例性润滑剂包括一种或多种下列物质：非离子表面活性剂，如环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段

共聚物如 Pluronic L101(购自 BASF)或 Synperonic PE/L101(购自 ICI), 或辛基苯氧基聚乙氧基乙醇如 Triton X 100(购自 Rohm 和 Haas); 聚乙烯吡咯烷酮, 如 Luviskol K 级(购自 BASF); 咪唑啉, 如烷基咪唑啉衍生物如 Tego 阳离子软化剂(购自 Th. Goldschmidt AG); 或聚乙烯亚胺聚酰胺盐, 如 Emery 6760(购自 Henkel Corp.).

该施胶组合物优选在与其他组分在主混箱中混合之前通过将聚氨酯、共聚物和偶联剂中的每一种单独用水稀释并混合以形成预混物而制备。根据需要将乙酸加入偶联剂预混物或组合的混合物中以使最终 pH 为 4-5。在将所有预混材料加入主混箱中之后, 加入足量的水以使组合物中总固含量为约 4-16wt%。该施胶组合物可以使用本领域已知的适当设备和技术制备。

如前所述, 该施胶剂优选施于纤维上并干燥, 以使纤维上该施胶剂的存在量基于纤维为约 0.6-2.0wt%。这由粗纱的灼烧损失 (LOI) 测定。灼烧损失是指通过燃烧或热解加热从纤维上除去有机施胶剂后的纤维重量降低。

为在纤维上达到所需的固含量, 可以改变用来稀释该施胶剂混合物的水加入量。例如, 为在纤维上获得 1.2% 的 LOI, 可以使用如下施胶组合物(百分数基于组合物总重量): 4.8wt% (6,675g) Impranil DLS 作第一成膜剂; 17.5wt% (24,483g) Vinamul 88127 作第二成膜剂; 1.2wt% (1,691g) A1100 作硅烷偶联剂; 0.6wt% (829g) 乙酸以及 75.9wt% (106,322g) 水。具有 0.6% LOI 值的示例组合物含有: 1.50wt% (6,675g) Impranil DLS; 5.50wt% (24,483g) Vinamul 88127; 0.38wt% (1,691g) A1100; 0.19wt% (829g) 乙酸以及 92.43wt% (411,322g) 水。为得到 2.0% 的 LOI, 可以制备含有 6.1wt% (6,675g) Impranil DLS; 22.3wt% (24,483g) Vinamul 88127; 1.5wt% (1,691g) A1100; 0.8wt% (829g) 乙酸和 69.4wt% (76,322g) 水的组合物。

该施胶组合物优选施加到直径约 9-20 μm 的纤维上, 更优选直径约 14-16 μm 的纤维。

施胶纤维束的优选粗纱净毛重量, 或号数(tex)为 15-500 特, 尤

其优选 75 特。号数是单位长度的粗纱重量的度量，以 g/km 表示。号数的测量用来确定在配混过程中是否达到了均匀的玻璃纤维装载量且涉及在用精梳机缠绕单纱时将其撕裂。由精梳机分开的单纱束数目等于撕分纱数。例如，以 300 特从口模套出来并被分成 4 个分纱的单纱产生由各 75 特的 4 束组成的单纱。400 特的单纱可分成 6 个分纱，得到每束约 67 特的束。应理解由口模套形成的单纱号数与口模套类型和纤维直径有关。

对于组合单纱来说优选 1200-9600 特的值，更优选 2400-4800 特。这类号数值使玻璃纤维在 SMC 生产线上进行充分再分配 (repartition)。较高号数的单纱难于切断且导致玻璃纤维的非均匀再分配。较低号数的单纱具有较好的纤维分散度，但生产和处理更为昂贵(它们要求每一 SMC 生产线(包括粗纱架和供料管)有更多丝饼)。2400 和 4800 特的值是标准值。在某些情况下，如制备 BMC，可以使用 9600 特。

丝束号数越小(越细)，玻璃纤维在 SMC 模塑中的再分配越好。用较细的丝束号数也改进了机械性能。最常见的号数为 37.5-75 特。

尽管施胶组合物被描述为施于玻璃纤维上，但应理解该施胶剂也可施于预制纤维(预先离线形成的纤维)、合成纤维(非玻璃纤维)如 Kevlar[®]、碳纤维或石墨纤维、碳化硅(SiC)纤维、聚合物纤维(预制的或连续形成的)以及其他非玻璃纤维上。

该施胶组合物可由本领域已知的常规方法施于纤维上。通常而言，该施胶组合物使用施用辊如美国专利申请流水号 08/311817 (1994 年 9 月 26 日递交，其公开内容引入本文供参考)所述施于从口模套出来的纤维上。

在玻璃纤维的生产中，可以在收集套(gathering shoe)处将纤维撕成单纱，然后绕于套筒上形成卷装或丝饼。该卷装优选在 100-130 °C 的烘箱中固化 12-18 小时以除去水并在纤维表面上固化施胶剂。然后将卷装放入绕丝机中并将单纱绕在一起形成连续的粗纱。

优选在缠绕步骤中将抗静电剂施于粗纱上。合适的抗静电剂包括

Emerstat™6660(购自 Henkel 的季铵抗静电剂)与 FC-430 的混合物,后者为含有氟代脂族聚合酯的产品,购自 3M。抗静电剂优选以约 0.001-0.3wt%施于粗纱上。

任选地,可以对绕制粗纱进行适当的后烘烤处理,以改进性能而不显著影响溶解性。例如,为改进退绕,可以将缠绕的抗静电处理过的粗纱在货架上解开包装(以允许热空气易于绕其循环),然后置入通风烘箱中并在约 130℃ 的温度下加热约 2-8 小时,准确的条件对特定粗纱筒子尺寸和号数进行适当选择。优选进行这种处理以在筒子末端改进退绕。然后使粗纱冷却。

然后可以适当包装粗纱并将其运送到用户,进行所需的 SMC、BMC 或其他加工,形成复合部件。可用于与本发明的施胶玻璃纤维一起加工的未着色 SMC 配方或糊料可以包括不饱和聚酯树脂作基体,热塑性低档(low-profile)添加剂如降低树脂在聚合过程中收缩的聚乙烯,填料如碳酸钙以及增稠剂如氧化镁。该糊料也可以包括有机过氧化物如过苯甲酸叔丁酯,它引发基体树脂的交联聚合,还可以包括脱模剂如硬脂酸锌。

将该糊料沉积到移动底膜上并将施胶的玻璃纤维粗纱供入切断机中切断成约 6-50mm 的长度。切断的纤维落入树脂糊中,然后用树脂糊涂敷第二底膜并将后者置于(树脂侧朝下)切断纤维的顶部,用树脂糊润湿玻璃纤维。将玻璃纤维以约 30wt%玻璃纤维和约 70wt%糊料的比例和糊料配混。然后在储存辊上卷取 SMC 片材。当 SMC 用于模塑时,将该材料切割成所需尺寸和形状的片,然后将切片聚集成一定形状和体积的装料图案,用于填充模腔。然后将该物料放入模具中,该模具通常包含配套的钢模头,之后压缩。然后固化 SMC,打开模具并取出所产生的部件。

利用本发明的施胶纤维作增强材料的 SMC 模塑部件包括盛装电气网络的模塑电柜、浴盆以及汽车用结构部件。施胶纤维的粗纱可用于各种 SMC 应用中,如阀门盖、半结构和结构应用以及电气外壳和商用设备,且在可轻微着色的 SMC 配方如卫生设备和器具中尤为有利。

可以使用本发明的施胶纤维的预制整体模塑料(BMC)配方包括聚酯树脂, 低档热塑性树脂、颜料、交联剂、催化剂、增稠剂、模具润滑剂和粉状矿物填料。在BMC方法中, 配混料可以通过使用西格马形桨式混合机将BMC树脂基体与施过胶的切断纤维混合而制备。或者, 可以拉伸粗纱通过BMC树脂的浸槽, 然后切断。然后将所得材料用于模塑。典型的是由压塑、转移模塑或注射加工预制整体模塑料。在BMC模塑中, 一个重要特征是BMC材料流入模具。如前所述, 本发明的施胶组合物改进了基体树脂或糊料的流动性, 从而可以使用较低压力来填充模具。

利用本发明的施胶纤维作增强材料的BMC模塑部件包括照明灯反射器、铁箱、烤面包机、配电箱以及开关底板。

应理解尽管本发明优选涉及用于SMC和BMC应用的施胶剂, 该施胶剂也可用于其他应用如Zanella模塑料(ZMC)、团状模塑料(DMC)、捏合模塑料(KMC)、厚模塑料(TMC)、连续浸渍料(CIC)、粒状模塑料(GMC)、球状模塑料(NMC)和丸状模塑料(PMC)中。由于其溶解缓慢且湿透性良好, 该施胶组合物也可用于反应注塑(RIM)。该施胶剂也可用于树脂转移模塑应用中, 特别是在“工业RTM-模塑和预成型技术的新进展”(高级复合材料: 新进展和应用会议, Detroit, Michigan, 1991年9月30日至10月3日)中所述的Owens Corning方法, 其公开内容在本文引作参考。

为了更易于理解本发明, 参照下列实施例, 这些实施例用于说明本发明, 而不用来限制其范围。

实施例 1

通过用42升软化水稀释6.675kg Impranil DLS (Bayer)制备本发明的施胶组合物。将该溶液混合10分钟, 转移到主混箱中并用2.8升水冲洗。然后用42升软化水稀释24.483kg Vinamul 88127 (Vinamul U.K.), 混合10分钟并转移到主混箱中, 用2.8升水冲洗。接着用28升软化水稀释1691g A-1100 (OSI Specialties)并搅拌15分钟。然后以28g的增量逐渐加入冰乙酸到偶联剂溶液中, 两次加料

之间搅拌 10 分钟，直到混合物 pH 达 4-5。当达到该 pH 时，将混合物转移到主混箱中并用 2.8 升水冲洗。

将制备的施胶组合物使用常规在线石墨施涂辊施于从口模套出来的几个 $16\mu\text{m}$ 直径的纤维样品上。然后将所得的 400 特纤维单纱撕成 6 股，将后者绕于套筒上，形成单一的成形丝筒。该成形丝筒然后在常规通风炉中于 130°C 固化 17 小时。然后将 6 个这种成形丝筒置于绕丝轴上并将各股绕在一起形成 2400 特的连续粗纱。将抗静电剂水溶液以在单纱上 0.09% 固体的浓度施于粗纱上。根据下列组成制备抗静电剂：

材料	%活性固体	wt%	kg/100 升
Emerstat 6660	100	40.82	40.746
FC-340	100	0.42	0.419
软化水	0	58.76	58.662

然后测试粗纱的号数、灼烧损失 (LOI) 和溶解性。结果示于表 I。

表 I

样品	号数 (g/km)	LOI (%)	溶解性 (%)
1	2496	1.22	77.95
2	2493	1.32	75.36
3	2483	1.32	76.66

实施例 2

如实施例 1 制备施胶组合物。然后以常规方式将制备的施胶剂施于从口模套出来的未撕裂的 $14\mu\text{m}$ 直径纤维上。在该实施例中，300 特的单纱不被撕裂以增加该丝束的尺寸（以及因此增加其对模塑板的可见外观的影响）并允许更容易的色度测试。将 8 个成形丝筒聚集成 2400 特粗纱。然后经间隔 50mm 的聚乙烯管将 2400 特的粗纱供入常规 SMC 浸渍机的市售 Finn & Fram, Inc. 切断机中。切断长度设定为 25mm。将玻璃纤维与未着色的通用目的的 SMC 糊料配混，后者具有如下组成：

成分	技术说明	份数	%	重量(g)
SYN. 0020-N-2 (Synolite 0020-N-2, 购自 DSM)	不饱和聚酯 树脂	100	32.18	13,000
TBPB(购自 Laporte)	过苯甲酸叔丁酯	2	0.64	260
Coathylene (H 级, 购自 Plast-Labor SA (Hoechst))	聚乙烯	10	3.22	1,300
硬脂酸锌 (购自 Oleofina)	硬脂酸锌	4	1.29	520
BLP/2(购自 OMYA S.A.)	99.75%碳酸钙(平均 直径 5 μ m)	100	32.18	13,000
Maglide D(购自 Merck)	MgO, 增稠剂	1.5	0.48	195

调节切断机速度和运载机速度, 使玻璃纤维与糊料以 30wt%玻璃纤维和 70wt%糊料的比例混合。所得预浸料片的表面重量为 5kg/cm², 在 30℃ 下熟化 3 天。

然后通过 500T Battenfeld 压机上叠加三层预浸料片以覆盖 70%模具表面的投影面积, 由此模塑出板。该部件为厚 3.5mm、尺寸为 40cm × 60cm × 9cm 的矩形箱, 在 80-90kg/cm² 压力下模塑 3 分钟的循环时间。切除箱底并将其用于下述机械测试和表面质量测定。

使用光谱仪测量各板的颜色均匀性, 该光谱仪使用色度参数 L, a, b(基于 CIE-L*a*b*体系的座标; ASTM 方法 E308)。对于每一模塑的样本, 在其表面随机地记录 20 个测量值。然后用统计学计算 3 个色度参数 L, a, b 的变化范围。当板的表面外观均匀时, 变化范围小, 而当板不具有均匀的表面外观时, 变化范围大。然后将色度参数的变化范围统一成一个值, 即将 3 个色度参数的变化范围相加, 用总和 R=L 的变化范围+a 的变化范围+b 的变化范围表示。附图所示的图表明颜色均匀性取决于单纱上施胶剂的质量(LOI)和溶解性(由索格利特提取测定)。可见溶解性越高对应所得模塑件的表面越均匀。

实施例 3

如实施例 1 制备施胶组合物，将其涂于平均直径 $16\mu\text{m}$ 的玻璃纤维上。测量纤维性能并与用市售施胶组合物涂敷的其他纤维的性能比较。比较结果示于下表 II。

表 II

性能	试验	市售产品 1	市售产品 2	实施例 1	市售产品 3
号数(g/km)	1	2416	2501	2466	2391
	2	2320	2471	2486	2432
	3	2294	2504	2384	2440
拉伸强度 (Mpa) $0^\circ +90^\circ$		77.28	75.92	84.56	73.12
水分(%)	1	0.0484	0.0816	0.0458	0.0589
	2	0.0517	0.0737	0.041	0.0592
	3	0.0488	0.0611	0.0289	0.0512
LOI(%)	1	1.09	0.95	1.35	0.97
	2	1.12	0.94	1.41	0.97
	3	1.08	0.91	1.40	0.95
溶解性(%)	1	63.65	66.54	79.44	74.89
	2	64.17	67.47	82.85	74.72
	3	62.06	66.93	79.30	76.21
绒毛脱开(g/kg)	1	0.0144	0.017	0.0559	0.0123
	2	0.0145	0.0208	0.0287	0.0171
	3	0.0159	0.0295	0.0225	0.0105
绒毛严重程度 (g/kg)	1	0.0251	0.044	0.059	0.0467
	2	0.0371	0.0414	0.0314	0.08
	3	0.0312	0.0589	0.0309	0.0582
完整性/10		9	8-9	9	9
BMC 流动(巴) (P3-P1)		52.8	54.91	50.64	--

绒毛脱开是指当筒子退绕时收集到的绒毛重量。进行该测试是为了模拟在单纱进入导向管之前用户在筒子架上得到的绒毛。绒毛严重程度是指当单纱通过一系列封闭箱中的张力棒时所产生的绒毛。进行这项测试是为了模拟在切断步骤中在用户生产线上产生的绒毛。可以看出，本发明的施胶剂达到最低水平的绒毛。这无需借助在制造和配混过程中常施于纤维上以减少绒毛的润滑剂或其他加工助剂就能达到。

实施例 4

根据本发明另一实施方案的施胶组合物通过用 30 升软化水稀释 4.918kg Impranil DLS 制备。混合该溶液 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后用 30 升软化水稀释 18.907kg Vinamul 88127，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后用 20 升软化水稀释 1246g A-1100 并搅拌 15 分钟。然后将 551g 马来酐加入偶联剂溶液中并搅拌 15 分钟。再以 28g 增量逐渐将冰乙酸加入偶联剂溶液中，两次加料之间搅拌 10 分钟，直到混合物达到 pH4-5。当达到这一 pH 时，将预混物转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总体积为 140 升。

以实施例 1 所述方式将制得的施胶组合物施于 $16\mu\text{m}$ 纤维上，将所得 400 特纤维单纱撕成 6 股，制成 2400 特的粗纱。制备三个粗纱样品并进行测试，产生如下结果(3 个样品的平均值)：LOI=1.22%；溶解性=86%。

实施例 5

根据本发明又一实施方案的施胶组合物通过用 20 升软化水稀释 4.918kg Impranil DLS 而制备。混合该溶液 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后用 20 升软化水稀释 18.040kg Vinamul 88127，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。接着将 415g A-1100 用 20 升软化水稀释并搅拌 15 分钟。然后将 203g 冰乙酸加入偶联剂溶液中并搅拌 15 分钟。额外的冰乙酸以 28g 的增量逐渐加入偶联剂溶液中，两次加料之间搅拌 10 分钟，直到混合物达到 pH4-5。当

达到这一 pH 时，将混合物转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。接着用 30 升软化水稀释 332g 冰乙酸。然后加入 830g A174(γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷，购自 OSI Specialties)并搅拌 30 分钟。一旦溶液呈透明，将其转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总体积为 140 升。

以实施例 1 所述方式将制得的施胶组合物施于 $16\mu\text{m}$ 纤维上并将所得 400 特纤维单纱撕成 6 股，将其形成为 2400 特的粗纱。由此制备 3 个粗纱样品并进行测试，产生以下结果(3 个样品的平均值)：

LOI=1.28%；溶解率=80%。

实施例 6

根据本发明另一实施方案的施胶组合物通过用 30 升软化水稀释 4.918kg Impramil DLS 而制备。将该溶液混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后连续将 6.013kg Vinamul 88127 和 12.367kg Fulatex PD-8000 (Fuller)在 30 升软化水中稀释在一起，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。接着用 20 升软化水稀释 1246g A-1100 并搅拌 15 分钟。之后将 611g 冰乙酸加入偶联剂溶液中并搅拌 15 分钟。然后将额外的冰乙酸以 28g 的增量依次加入偶联剂溶液中，两次加料之间搅拌 10 分钟，直到混合物达到 pH4-5。当达到这一 pH 时，将混合物转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。最后将水加入主混箱中以使混合物达 140 升。

实施例 7

根据本发明另一实施方案的施胶组合物通过用 30 升软化水稀释 4.918kg Impranil DLS 而制备。将该溶液混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后依次将 6.013kg Vinamul 88127 和 12.367kg Fulatex PD-366 (Fuller)在 30 升软化水中稀释在一起，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。接着用 20 升软化水稀释 1246g A-1100 并搅拌 15 分钟。然后将 611g 冰乙酸加入偶联剂溶液中并搅拌 15 分钟。然后以 28g 的增量将冰乙酸逐渐加入偶联剂溶液中，两次加料之间搅拌 10 分钟，直到混合物达到 pH4-5。当达到这

一 pH 时, 将混合物转移至主混箱中并用 3 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总共为 140 升。

实施例 8

根据本发明又一实施方案的施胶组合物通过用 30 升软化水稀释 6.148kg Baybond MWH0949 (Bayer) 而制备。将该溶液混合 10 分钟, 转移至主混箱中并用 3 升水冲洗。然后用 30 升软化水稀释 18.040kg Vinamul 88127, 混合 10 分钟, 转移至主混箱中并用 3 升水冲洗。接着用 20 升软化水稀释 1246g A-1100 并搅拌 15 分钟。然后以 28g 的增量将冰乙酸逐渐加入 A-1100 的预混物中, 两次加料之间搅拌 10 分钟, 直到混合物达到 pH4-5。当达到这一 pH 时, 将预混物转移至主混箱中并用 3 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总体积为 140 升。

以实施例 1 所述方式将制得的施胶组合物施于 $16\mu\text{m}$ 纤维上并将所得 400 特纤维单纱撕为 6 股, 使其成形为 2400 特的粗纱。由此制备 3 个粗纱样品并进行测试, 得到以下结果(3 个样品的平均值):

LOI=1.17%; 溶解率=82%。

实施例 9

根据本发明又一实施方案的施胶组合物通过用 30 升软化水稀释 6.305kg Baybond MWH 0948 (Bayer) 而制备。将该溶液混合 10 分钟, 转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。然后用 30 升软化水稀释 18.040kg Vinamul 88127, 混合 10 分钟, 转移到主混箱中并用 3 升水冲洗。接着用 20 升软化水稀释 1246g A-1100 并搅拌 15 分钟。然后以 28g 的增量将冰乙酸逐渐加入 A-1100 的预混物中, 两次加料之间搅拌 10 分钟, 直到混合物达到 pH4-5。当达到这一 pH 时, 将预混物转移至主混箱中并用 3 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总体积为 140 升。

以实施例 1 所述方式将制得的施胶组合物施于 $16\mu\text{m}$ 纤维上并将所得 400 特纤维单纱撕成 6 股, 将其成形为 2400 特的粗纱。由此制备 3 个粗纱样品并进行测试, 得到如下结果(3 个样品的平均值):

LOI=1.19%; 溶解率=79%。

实施例 10

根据本发明又一实施方案的施胶组合物通过用 20 升软化水稀释 10.150kg RET 11266 (Bayer) 而制备。将该溶液混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 2.8 升水冲洗。然后用 21 升软化水稀释 3.673kg Vinamul 88127，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 2.8 升水冲洗。然后用 21 升软化水稀释 8.984kg Vinamul 88154，混合 10 分钟，转移到主混箱中并用 2.8 升水冲洗。接着用 28 升软化水稀释 1,549kg A-1100 并搅拌 15 分钟。然后以 28g 的增量将冰乙酸逐渐加入 A-1100 的预混物中，两次加料之间搅拌 10 分钟，直到混合物达到 pH4-5。当达到这一 pH 时，将 A-1100 预混物转移至主混箱中并用 2.8 升水冲洗。最后向主混箱中加入水以使混合物总体积为 140 升。

以实施例 1 所述方式将制得的施胶组合物施于 $14\mu\text{m}$ 纤维上并将所得 300 特纤维单纱撕成 4 股，将其绕于套筒上，形成成形丝筒，在烘箱中于高温下固化该成形丝筒，并成形为 2400 特的粗纱。制备两个成形丝筒并将其固化，由各成形丝筒制备 3 个粗纱样品并进行测试以测定其表面水分含量、纤维上的施胶组合物量（以灼烧损失或“LOI”表示）以及用丙酮进行溶剂提取后该施胶剂的溶解性。这些测试的结果示于表 III。

烘箱固化	TEX (g/km)	%H ₂ O	%LOI	%可溶物
18H/115℃	2537	0.0646	1.13	72.71
	2530	0.0447	1.08	75.48
	2548	0.0502	1.05	74.11
15H/130℃	2530	0.0545	1.15	75.95
	2521	0.0571	1.19	75.02
	2514	0.0497	1.12	76.21

实施例 11

如实施例 10 制备施胶组合物，将其涂于平均直径为 $16\mu\text{m}$ 的玻璃纤维上。将所得 400 特纤维单纱撕成 6 股，并成形为 2400 特的粗纱。

将粗纱切成纱段，与含有黑色颜料的电气用典型低档配制剂配混并以实施例 2 所述的方式模塑成复合板。对于由这些纤维（样品 A）和由市售纤维（样品 B）制备的模塑复合材料的物理性能测定结果示于表 V 中。所报道的值为平行于流动方向和垂直于流动方向所得测量值之间的平均。

样品	B	A
玻璃纤维含量 (%)	24.4	24.5
拉伸强度 (MPa) DIN 53455*	78.5	80.9
模量 (MPa) DIN 53455	10040	9555
伸长 (%) DIN 53455	1.5	1.7
弯曲强度 ASTM D790**	181	173
模量 ASTM D790	9790	9778
挠度 ASTM D790	3.2	3.2
卡毕冲击强度(无缺口) (KJ/M ²)/ISO R179***	66	70

*速度=10 米/分钟

**L=16 × 厚度

***D/X=20

对本发明的上述描述已说明了本发明的优选特征和实施方案。熟练人员通过按常规实施本发明将明了其他实施方案和改变。因此，本发明并不局限于上述特征和实施方案，而是由所附权利要求书及其等价物限定。